Über einige Derivate des
4-Oxy-5-Amino-ω-Chloracetophenons
und einige Cumaranone.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

Arno Schüler

aus Roitzsch (Kreis Bitterfeld).

ACAD. LIBR. BERL.

Rostock

Carl Hinstorffs Buchdruckerei

1903

Ref.: Herr Prof. Dr. Michaelis.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet.

Einleitung.

Aromatische Ketone, die in der Seitenkette ein Halogenatom enthalten, können auf zwei Wegen hergestellt werden. Nach der ersten Methode lässt man auf siedendes Acetophenon trocknes Chlorgas im raschen Strome einwirken, wobei Phenacylchlorid oder Monochloracetophenon[1] entsteht:

$$C_6H_5CO\,CH_3 + Cl_2 = C_6H_5CO\,CH_2Cl + HCl.$$

Es ist hierbei von Wichtigkeit, dass das Chlor in der Siedehitze einwirkt, da es bei niedriger Temperatur nicht in die Seitenkette, sondern in den Kern tritt.

Nach dieser Synthese ist es jedoch nicht möglich, ein reines Monohalogensubstitutionsprodukt darzustellen, sondern es entstehen zugleich auch Di- und Trichlorsubstitutionsprodukte. Soll anstatt des Chloracetylbenzols aus Acetophenon Bromacetylbenzol hergestellt werden, so lässt man auf die Lösung des Ketons in Schwefelkohlenstoff die berechnete Menge Brom einwirken.[2]

Besser und bequemer erhält man halogenisirte Ketone nach der von Friedel und Crafts angegebenen Synthese. Man geht hierbei

1) Ber. X, 1830.
2) Ber. X, 2006.

von den Benzolkohlenwasserstoffen und Halogensäurechloriden aus. Ein Wasserstoffatom des Benzolkerns tritt bei Gegenwart von Aluminiumchlorid mit einem Chloratom des Säurechlorides als Salzsäuregas aus und die beiden Reste treten zu einem Keton zusammen:

$$C_6 H_6 + CH_2 Cl\ CO\ Cl = H\ Cl + C_6 H_5\ CO\ CH_2 Cl$$

Statt der Benzolkohlenwasserstoffe wandte Kunckell und seine Schüler auch Phenole, Phenoläther, aromatische Amine und Amidophenoläther an und es gelang so leicht, die sonst sehr schwer zugänglichen aromatischen Oxyhalogen-, Amidohalogen- und Oxyamidohalogenketone zu gewinnen.

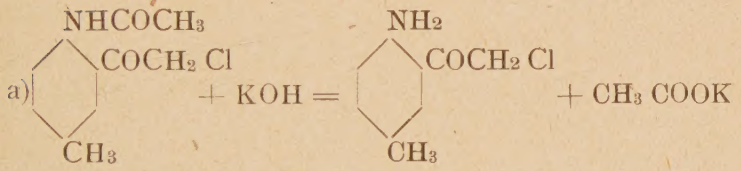
Von ganz besonderem Interesse sind nun alle diese Ketone wegen der leichten Beweglichkeit und Austauschbarkeit des Halogenatoms. Das Halogenketon verhält sich bezüglich der Austauschbarkeit des Halogens wie eine aliphatische Verbindung.

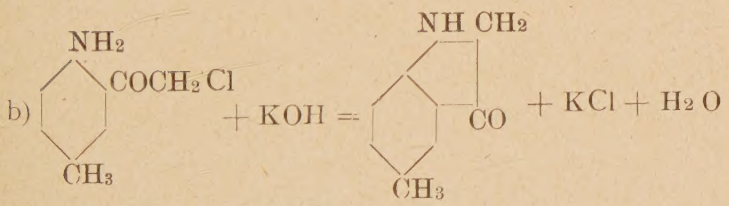
Schon im Jahre 1877 beobachtete W. Staedel,[1] welcher nach der ersten Methode Chloracetylbenzol dargestellt hatte, die Beweglichkeit des Chloratoms. Er liess auf das Halogenketon Ammoniak einwirken und erhielt neben viel harzigen Zersetzungsprodukten eine chlorfreie Verbindung, die er als Isoindol bezeichnete.

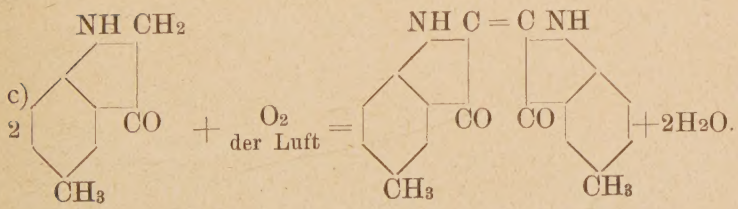
Eine noch grössere Reaktionsfähigkeit des Halogenatoms besitzt nach W. Staedel und Fr. Kleinschmidt[2] das Bromacetophenon. Letzteres setzt sich schon bei

1) Ber. X, 1830.
2) Ber. XIII, 836.

gewöhnlicher Temperatur in alkoholischer Ammoniaklösung zu Isoindol um. — Auf Veranlassung von Kunckell stellte dann später G. Treutler[1] durch Einwirkung von Chloracetylchlorid auf Acet - p - toluid Acetylamido - p - Methyl - o - Chloracetophenon dar, und indem er dieses mit Kalilauge behandelte, bildete sich unter Abspaltung der Acetylgruppe, Wasser und Chlorkalium und durch die oxydierende Wirkung des Sauerstoffes der Luft ein para-Dimethyl-Indigo. Der Verlauf der Reaktion geht nach folgendem Schema vor sich:





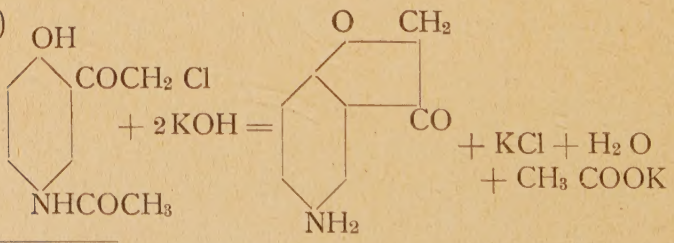


1) Inaug. Diss Rostock 1900.

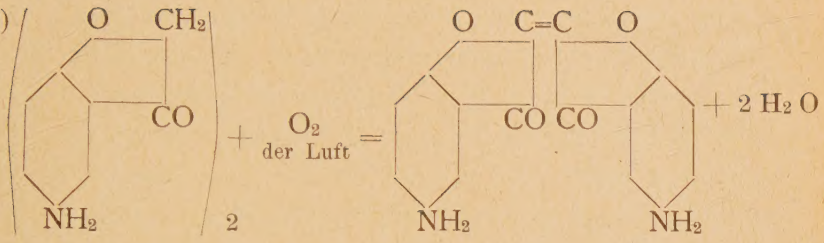
Es sei noch hierbei erwähnt, dass Treutler bei der Darstellung seines Chlorketons stets eine schlechte Ausbeute erzielte. Nur ein Zehntel des Reaktionsproduktes bestand aus p-Methyl-o-Amido-Chloracetophenon, während die anderen neun Zehntel aus p-Methyl-m-Amido-Chloracetophenon bestanden. Hecker,[1] welcher auch die Amidoketone studierte, erhielt bei seinen Versuchen niemals ein Keton, in welchem der Chloracetylrest in o-Stellung zur Amidogruppe stand. Den Beweis hierfür erbrachte er dadurch, dass er das Amidochlorketon mit Kalilauge behandelte, wobei stets Eliminierung des Chloratoms, aber niemals Blaufärbung resp. Indigobildung eintrat.

Meine Aufgabe bestand zunächst darin, die Einwirkung von Natriumhydroxyd auf Oxyacetylamidochloracetophenon, bei der Schmidt[2] eine rote amorphe und völlig chlorfreie Substanz erhalten hatte, zu untersuchen. Schmidt hatte angenommen, dass diese rote Substanz aus einem Amido-Sauerstoff-Indigo bestände, da ja ebenso wie bei dem von Treutler dargestellten Methyl-Indigo auch hier die Reaktion in analoger Weise vor sich gegangen sein konnte, nur dass hier an Stelle der zweiwertigen Imidgruppe ein Sauerstoffatom stände.

A)

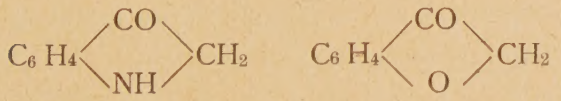


1) Inaug. Diss. Rostock 1900.
2) Inaug. Diss. Rostock 1900.

B) 

Er konnte jedoch diese Formel nicht sicher feststellen, da er erstens den Körper nicht in analysenreinem Zustande erhielt, und zweitens auch die Analysen verschiedener Darstellungsweisen verschiedene Resultate ergaben. Bei den von mir angestellten Untersuchungen bestätigte es sich, dass, wie Schmidt beobachtete, das Chloratom austritt; aber nicht nur Natronlauge und Kalilauge, sondern auch Ammoniak entzog dem Keton völlig das Halogenatom. Es bildete sich jedoch nicht ein Amido-Sauerstoff-Indigo, sondern ein Cumaranon, wie im experimentellen Teile bewiesen worden ist.

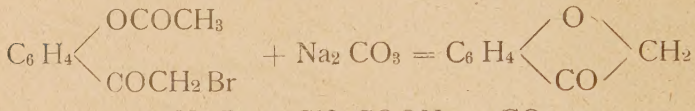
Cumaranone oder Ketocumarone, welche sich theoretisch vom Pseudo-indoxyl durch Ersatz der Imidgruppe durch Sauerstoff ableiten,



Pseudoindoxyl Cumaranon.

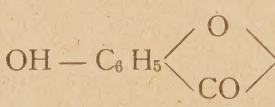
sind seit noch nicht allzulanger Zeit bekannt und in den letzten Jahren eingehender untersucht worden.

Friedländer und Neudörfer[1] stellten zuerst aus Acetyl-o-Oxyacetophenonbromid durch Kochen mit Soda, wobei gleichzeitig eine Verseifung der Acetylgruppe eintrat, Ketocumaron her.



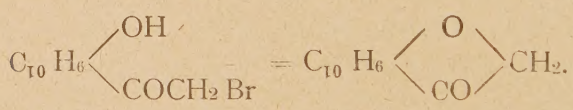
$$C_6H_4\begin{cases}OCOCH_3\\COCH_2Br\end{cases} + Na_2CO_3 = C_6H_4\begin{cases}O\\CO\end{cases}CH_2 + NaBr + CH_3COONa + CO_2.$$

Ebenfalls von Friedländer[2] sind dann durch Behandeln von Resacetophenon, welches in der Seitenkette bromiert war, Oxyketocumarone hergestellt.



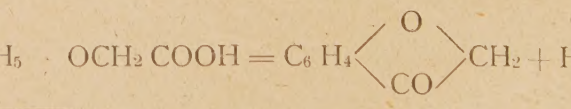
$$OH - C_6H_5\begin{cases}O\\CO\end{cases}CH_2.$$

Auch Naphtocumarone sind bekannt geworden und von Ullmann[3] genauer untersucht worden. Sie werden erhalten aus o-α-Bromacetonaphtol mit schwachen Alkalien.



$$C_{10}H_6\begin{cases}OH\\COCH_2Br\end{cases} = C_{10}H_6\begin{cases}O\\CO\end{cases}CH_2.$$

Nach den Synthesen des Ketocumaron und seiner Homologen von R. Störmer und F. Bartsch[4] wird Phenoxyessigsäure mit wasserentziehenden Mitteln, am besten mit Phosphorpentoxyd, behandelt.



$$C_6H_5 \cdot OCH_2COOH = C_6H_4\begin{cases}O\\CO\end{cases}CH_2 + H_2O.$$

1) Ber. XXX, 1081.
2) Ber. XXX, 299.
3) Ber. XXX, 1468.
4) Ber. XXXIII, 3175.

Nach der Friedländer'schen Methode waren jedoch die zu dem Ketocumaranon als Ausgangsmaterial dienenden Oxyhalogenketone sehr schwer herzustellen. Letzterer gelangte erst nach einer grossen Reihe von Umwandlungen, indem er von der Nitrophenylpropiolsäure ausging, zum Acetyl-o-Oxyacetophenonbromid.

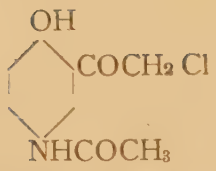
Das mir als Ausgangsmaterial dienende und zuerst von Schmidt dargestellte Oxyacetylaminochloracetophenon wird leicht nach der von Friedel und Crafts angegebenen Methode nach der Vorschrift von Kunckell[1] durch Einwirkung von Chloracetylchlorid auf Phenacetin bei Gegenwart von Aluminiumchlorid gewonnen. Es bildet schwach gelbliche Nadeln, die bei 190° C schmelzen.

Die Constitution dieses Ketons konnte jedoch von Schmidt nicht bestimmt werden.

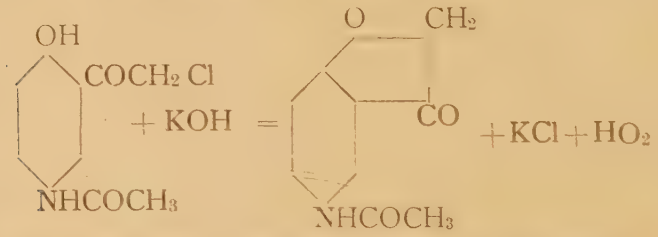
Da nun aber Cohn[2] von seiner aus Schwefelsäure und Phenacetin dargestellten p-Amidophenolsulfosäure behauptet, dass die Sulfogruppe in ortho-Stellung zur Hydroxylgruppe stehe, so nahm auch Schmidt an, dass die Ketongruppe in ortho- Stellung zur Hydroxylgruppe sich befände. Nach den von mir angestellten Untersuchungen muss die Chloracetylgruppe orthoständig zur Hydroxylgruppe sein, weil ich sonst kein Cumaranon, sondern einen Oxyindigo erhalten hätte. Es ist demnach die Struktur des Oxyacetylamidochloracetophenons folgende:

---

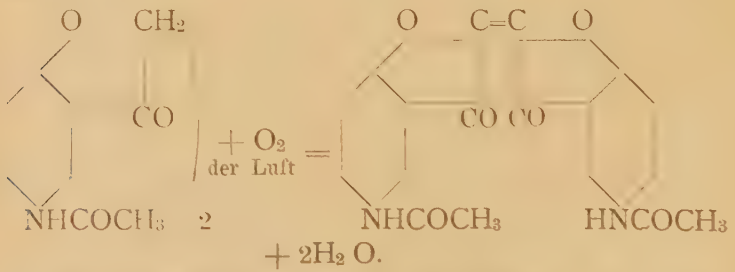
1) Ber. der deutsch. chem. Ges. 34, 124.
2) Ann. 309, 233.



Wie schon oben erwähnt, ist nun das Halogenatom wie in allen diesen in der Seitenkette halogenisierten Verbindungen, sehr leicht beweglich. Schon beim Behandeln mit kalten Laugen wird es unter Entstehung eines Ketocumarans eliminiert, und gleichzeitig tritt eine intensiv rote Färbung ein.

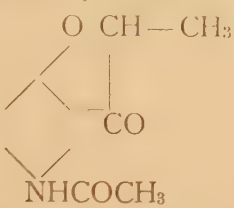


Diese Rotfärbung rührt jedenfalls von der Bildung geringer Mengen des oben erwähnten Amido-Sauerstoff-Indigos her, der durch Oxydation der Methylengruppe des Ketocumarons durch den Sauerstoff der Luft und gleichzeitiger Kondensation zweier Moleküle entstanden ist.



Denn während alle von mir dargestellten Cumaranone die eine Methylengruppe enthalten, eine hell- bis

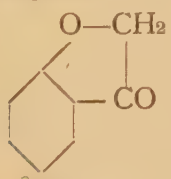
dunkelrote Färbung zeigen, ist dasjenige Cumaranon, in welchem ein Wasserstoff-Atom der Methylengruppe durch Methyl ersetzt ist, farblos.

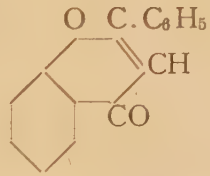


Demnach verdanken also alle diese Cumaranone ihre rötliche Färbung einer durch Oxydation in geringem Masse gebildeten Menge dieses Farbstoffes, während obiges 1 Methylcumaranon nicht zu diesem Farbstoff, oxydiert werden kann, und somit farblos ist.

Alle Versuche den Amido-Sauerstoff-Indigo durch Oxydation des Cumaranons in reinem Zustande zu erhalten, blieben erfolglos.

Wie von Friedländer[1] gezeigt worden ist, condensieren sich Cumaranone äusserst leicht mit aromatischen Aldehyden zu charakteristischen Verbindungen, die derselbe Flavone nennt. Nach Friedländer sollte der fünfgliedrige Ring des Ketocumarons aufgespalten und in einen sechsgliedrigen Ring übergeführt werden:



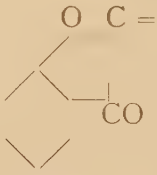


Durch eingehende Untersuchungen von v. Kostanecki[2] ist jedoch nachgewiesen worden, dass bei der Reaktion,

1) Ber. XXX, 1077.
2) Ber. XXXI, 696, 705, 710.

die Friedländer angiebt, nicht Flavone, sondern Benzalcumaranone entstehen.

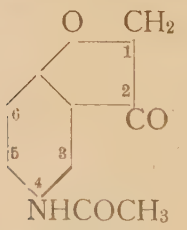
R. Störmer und F. Bartsch,[1] welche auch die Kondensierbarkeit von Ketocumaron mit verschiedenen aromatischen Aldehyden untersuchten und als bestes Condensationsmittel alkoholische Salzsäure angeben, erhielten ebenfalls Benzalcumaranone mit nebenstehender Konstitution:



Auch mir gelang es einige dieser Kondensationsprodukte herzustellen und zwar nur bei Einwirkung von alkoholischem Natron auf eine Lösung molekularer Mengen Aldehyd und Oxyaminohalogenketon, nicht aber aus Aldehyd Ketocumaron und alkoholischer Salzsäure.

Im ersten Falle resultierten schön krystallisierende, gelb gefärbte Körper, im zweiten hingegen nur Harze.

Für die Derivate des Cumaranons habe ich diejenige Benennung angewandt, wie sie von Störmer[2] vorgeschlagen worden ist. Demnach ist zu bezeichnen



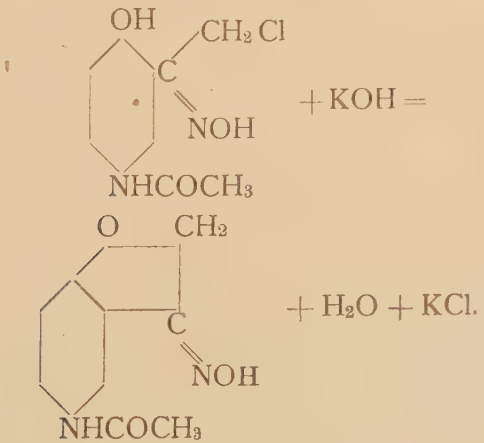
als 4 Acetylamido-Cumaranon.

1) Ber. XXXIII, 3175.
2) Ber. XXXIV, 1148.

Nachdem somit die aromatischen Oxyaminohalogenketone in ihrem Verhalten gegen Alkalien untersucht worden waren, erstreckten sich meine Arbeiten auch auf andere Derivate des Oxyacetylaminochloracetophenons.

Nach der von H. Korten und R. Scholl[2] aufgefundenen Methode zur Darstellung des Oxims vom Bromacetophenon gelang es mir leicht die Oxime der betreffenden Oxyaminohalogenketone zu gewinnen. Zu diesem Zwecke wurde das Keton in methylalkoholischer, schwach salzsaurer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur mit salzsaurem Hydroxylamin behandelt. Nach längerem Stehen wurde die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, wobei das Oxim in dichten Flocken ausfiel. Bei genügender Konzentration krystallisiert das Oxim in schönen Nadeln aus.

Das Hologenatom des Ketoxim ist ebenso leicht beweglich wie das des Ketons selbst, und durch Einwirkung von Alkalien konnten auch hieraus Cumaranone gewonnen werden:



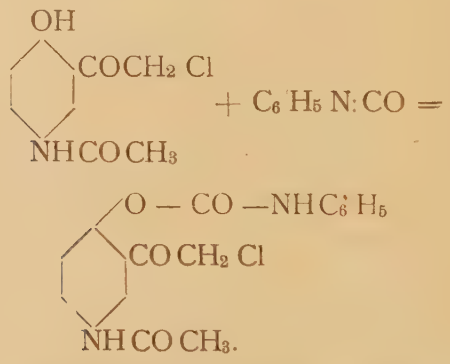
1) Ber. XXXIV 1901.

Im Allgemeinen besitzen Ketone neben der Eigenschaft mit Hydroxylamin Oxime zu geben, noch eine zweite Reaktionsfähigkeit, die zu ihrer besonderen Charakteristik dient, nämlich die, dass sie mit Hydrazinen unter Wasseraustritt Hydrazone bilden.

Diese Eigenschaft zeigte nun das Oxyacetylamidochloracetophenon und seine Homologen nicht. Denn bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf dasselbe ist es mir niemals gelungen ein Phenylhydrazon zu gegewinnen, da ausser dem Ketosauerstoffatom auch das Halogenatom stets mit in Reaktion trat.

Es resultierten hierbei halogenfreie Körper (Osazone), die ich im experimentellen Teile näher beschreiben werde.

Zur Charakteristik der Phenylhydroxylgruppe liess ich Phenylisocyanat einwirken und erhielt gut krystallisierte Urethanderivate.

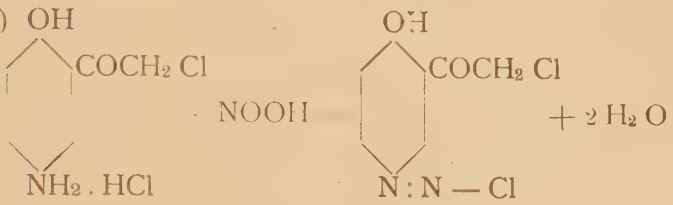


Das Oxyamidochloracetophenon liefert wie alle primären aromatischen Amine beim Diazotieren eine Diazoverbindung. Die o- und p-Diazophenole sind aber nach A. Hanzsch und Davidson[1] nicht beständig,

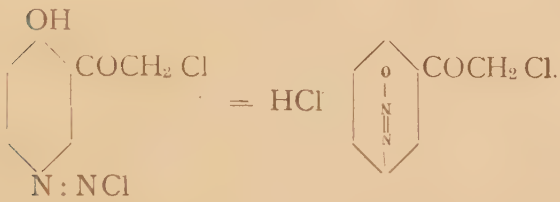
1) Ber. XXIX, 1522.

sondern anhydrisieren sich, und so erhielt ich nach nebenstehendem Schema folgende Verbindung:

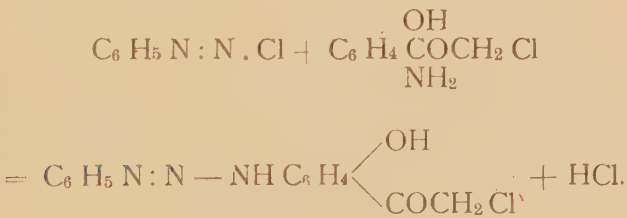
A)



B)



Durch Einwirkung von Oxyamidochloracetophenon auf Diazobenzolchlorid resultierte eine Diazoamido-Verbindung nachstehender Constitution:

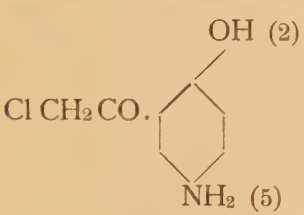


Ferner versuchte ich, ein Oxyamidochlorketon herzustellen, in welchem beide Wasserstoffatome der Amidogruppe ersetzt sind. Zu diesem Zwecke ging ich nicht wei beim Oxyacetylamidochloracetophenon vom Phenacetin, sondern vom Methylphenacetin aus, welches ich nach einer Patentschrift der Farbenfabriken in Elberfeld hergestellt hatte, und das

den angegebenen Schmelzpunkt von 40° C. zeigte. Der Versuch führte jedoch nicht zum gewünschten Resultate, da sich teils Harze, teils feste Körper bildeten, aus denen kein analysenreines Keton gewonnen werden konnte. Auch aus Diacetyl-p-Phenetidin resultierte beim Behandeln mit Chloracetylchlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid nicht das gewünschte Oxydiacetyl-amidochloracetophenon.

Experimenteller Teil.

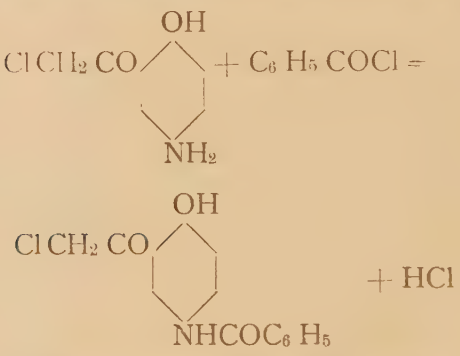
Derivate des 2-Oxy-5-Amino-ω-chloracetophenons.



Das Oxyamino-ω-chloracetophenon und Oxyacetylamino-ω-chloracetophenon sind bereits von Schmidt[1] dargestellt und untersucht worden. Letzteres kann man leicht nach dessen Angabe durch Einwirkung von Chloracetylchlorid auf Phenacetin bei Gegenwart von Aluminiumchlorid gewinnen. Es bildet schwach gelbliche Nadeln vom Schmelzpunkt 190° C. Lässt man auf die Acetylverbindung 20 %ige Salzsäure in der Hitze einwirken, so wird die Acetylgruppe abgespalten, sodass durch vorsichtiges Neutralisieren mit Ammoniumkarbonat die freie Base, das Oxyamino-ω-chloracetophenon vom Schmelzpunkte 135° C. entsteht. Diese Verbindung ist sehr reaktionsfähig, und es konnten hieraus die im Folgenden beschriebenen Derivate hergestellt werden.

1) Inaug. Diss. Rostock 1900.

2-Oxy-5-Benzoylamino-ω-chloracetophenon.



Auf eine alkoholische Lösung des Oxyamidochloracetophenons liess ich bei gewöhnlicher Temperatur Benzoylchlorid im Überschuss einwirken, erwärmte dann die Flüssigkeit gelinde und fügte heisses Wasser hinzu. Beim Erkalten krystallisierten schneeweisse Krystalle aus, die von Alkohol und dem als Nebenprodukt gebildeten Benzoesäureäthylester durch Filtration getrennt und mit heissem Wasser ausgewaschen wurden

Durch Umkrystallisieren aus Benzol wurde die Verbindung in schönen zu Büscheln vereinigten weissen Nadeln erhalten, die bei 203° C. ohne Zersetzung schmolzen. Das Oxybenzoylamidochloracetophenon ist in Alkohol leicht löslich, schwerer in Eisessig und heissem Benzol, in Äther hingegen fast unlöslich.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,2028 g Substanz ergaben 0,4605 g CO_2 und 0,0800 g H_2O.

Stickstoffbestimmung.

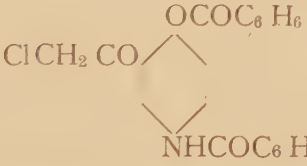
0,3740 g Substanz lieferten bei 20° C. und 760 mm Barometerstand 13,8 ccm feuchten N.

Chlorbestimmung.

0,2212 g Substanz lieferten 0,1101 g Ag Cl.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{15} H_{12} NO_3 Cl$	
C = 62,17 %	61,92 %
H = 4,14 „	4,38 „
N = 4,83 „	4,52 „
Cl = 12,26 „	12,29 „

Benzoesäureester des Oxybenzoylamidochloracetophenons.

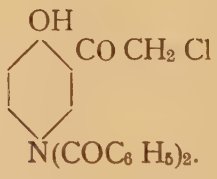


Zur Darstellung dieser Verbindung wurden 3 g Oxybenzoylamidochloracetophenon mit etwas mehr als der theoretischen Menge Benzoylchlorid im Ölbade circa 5 bis 6 Stunden auf 170° bis 180° C. erhitzt. Sobald im Ölbade diese Temperatur erreicht war, schmolz die Masse zusammen, und es traten in ihr Gasblasen auf, die als Salzsäuregas erkannt wurden. Nach Beendigung der Reaktion wurde das erkaltete, feste Produkt in Alkohol unter Erwärmen gelöst, wobei das überschüssige Benzoylchlorid mit dem Alkohol Benzoesäureäthylester bildete, und mit Tierkohle zur Entfernung harzartiger Bestandteile gekocht. Nach dem Filtrieren schieden sich sofort Krystalle ab, die zur

vollständigen Reinigung nochmals in alkoholischer Lösung mit Tierkohle behandelt wurden. Die so in analysenreinem Zustande erhaltene Verbindung sah weiss aus und schmolz ohne Zersetzung bei 166—167° C. Sie ist leicht löslich in heissem Alkohol, Benzol und Eisessig, sehr wenig löslich dagegen in Äther.

Der Oxybenzoylamidochloracetophenonbenzoesäureester wurde auch direkt aus Oxyacetylamidochloracetophenon erhalten und zwar musste hierbei das Benzoylchlorid im Überschuss vorhanden sein. Der Reaktionsverlauf und die Temperatur im Ölbade waren dieselben wie oben angegeben.

Es wäre nun auch möglich, dass das zweite Wasserstoffatom der Amidogruppe durch den Benzoylrest ersetzt, und die Constitution dieser Verbindung nachstehende wäre:



Dies ist aber nicht der Fall, denn dann müsste sich der Körper in Alkali unter Bildung eines Ketocumarons auflösen. Er ist aber in kaltem Alkali unlöslich und erst nach mehrstündigem Stehen färbt sich die alkalische Lösung schwach rötlich, schneller beim Erhitzen, jedenfalls unter Abspaltung der Benzoylgruppe.

Analysen.

Chlorbestimmung.

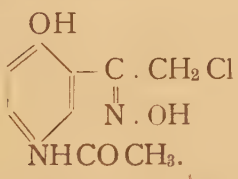
0,1062 g Substanz ergaben 0,0396 g geschmolzenes Chlorsilber = 0,0098 g Cl.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,0847 g Substanz lieferten 0,2080 g CO_2 und 0,0336 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{22}H_{16}NO_4Cl$	
Cl = 9,02 %	9,20 %
C = 67,09 „	66,97 „
H = 4,06 „	4,40 „

Oxim des Oxyacetylamino-ω-chloracetophenons.



4 g Oxyacetylamidochloracetophenon wurden in möglichst wenig Methylalkohol gelöst und mit einer konzentrierten Lösung von 3 g salzsaurem Hydroxylamin in Wasser versetzt. Nachdem das Gemisch über Nacht gestanden hatte, war die gelbe Lösung des Ketons in hell übergegangen und es waren derbe, lange, wasserhelle Krystalle auskrystallisiert Bei geringerer Konzentration blieb das gebildete Oxim in Lösung und krystallisierte erst auf Zusatz von Wasser in weissen, feinen Krystallen aus. Das Ketoxim zeigte nach gründlichem Auswaschen

mit Wasser einen Schmelzpunkt von 195° C. Es war, wie die Bestimmungen bewiesen, vollständig analysenrein und brauchte nicht durch Umkrystallisieren gereinigt werden.

Aus 4 g Keton erhielt ich 3,7 g Oxim. Das Oxim ist in Alkohol sehr leicht löslich, unlöslich in Äther und Benzol. In Ammoniak und Natronlauge löst es sich mit schwachgelber Farbe auf, und auf Zusatz von Säuren scheiden sich weisse Flocken, das entstandene Cumaranon ab.

Stickstoffbestimmung.

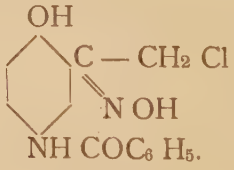
0,1196 g Substanz lieferten bei 20 C. und 766 mm Druck 12,1 ccm feuchten Stickstoff.

Chlorbestimmung.

0,2470 g Substanz ergaben 0,1422 g Chlorsilber = 0,03518 g Chlor.

	Berechnet:	Gefunden:
für $C_{10}H_{11}N_2O_3Cl$.		
	N = 11,54%	11,66%
	Cl = 14,63%	14,24%.

Oxim des Oxybenzoylamino-chloracetophenons.



Diese Verbindung wurde in analoger Weise wie die vorige aus 2 g Oxybenzoylamidochloracetophenon erhalten. Dieses wurde in ca. 100 bis 150 g Methylalkohol unter Erwärmen gelöst und hierzu die drei- bis

vierfache molekulare Menge von salzsaurem Hydroxylamin in möglichst wenig Wasser gegeben. Nach vierundzwanzigstündigem Stehen war ebenso wie beim vorigen Oxim die Reaktion eingetreten. Das gebildete Produkt krystallisierte jedoch nicht aus der methylalkoholischen Lösung aus, sondern erst auf Zusatz von Wasser fiel es in weissen Kryställchen aus. Dieselben wurden abfiltriert und getrocknet und zeigten einen Schmelzpunkt von 195° C.

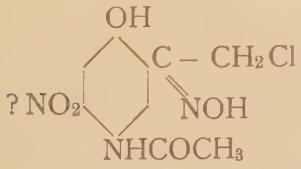
Das Oxim konnte aus Äther oder Chloroform umkrystallisiert werden und schmolz dann bei 197° C. Sehr leicht löslich ist es in Alkohol, schwerer löslich in Chloroform, Aether und Benzol, unlöslich in Wasser.

Stickstoffbestimmung.

0,1839 g Substanz ergaben bei 9° C. und 766 mm Druck 14,3 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{15}H_{13}N_2O_3Cl$	
N = 9,19%	9,41%.

Oxim des Mononitro-Oxyacetylaminochloracetophenons.



Das Mononitro-Oxyacetylamidochloracetophenon wurde schon von Schmidt erhalten und analysiert. Es entsteht durch Nitrieren von Oxyacetylamidochloracetophenon und zeigt einen Schmelzpunkt von 160° C.

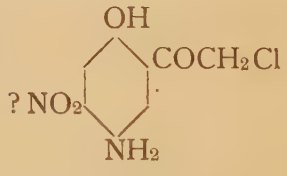
Auch hieraus liess sich leicht das Oxim gewinnen. Es wurde zu diesem Zwecke in Methylalkohol gelöst und mit einer wässerigen salzsauren Hydroxylaminlösung im Ueberschuss versetzt. Ueber Nacht waren im Erlenmeyerkolben schöne gelbe Nadeln auskrystallisiert. Die von diesen abfiltrierte methylalkoholische Lösung schied auf Zusatz von Wasser nur noch geringe Spuren Oxim aus. Das Nitrooxim schmilzt unter Zersetzung bei 230° C. Es ist löslich in Alkohol und ist fast unlöslich in Aeter. In Alkalien löst es sich mit hellrosa Farbe auf; aus dieser Lösung scheiden sich nach Neutralisation gelbe halogenfreie Flocken aus.

Stickstoffbestimmung.

0,1462 g Substanz lieferten 0,0712 g Ag Cl = 0,0156 g Cl.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{10}H_{10}N_3O_5Cl$	
N = 14,60%	14,99%
Cl = 12,34%	12,04%.

Mononitro-Oxyaminochloracetophenon.



Um aus dem Mononitro-Oxyacetylamidochloracetophenon die freie Base herzustellen, wurden 3 g desselben 15 Minuten lang am Rückflusskühler mit 20%iger Salzsäure gekocht. Die ganze Masse ging

hierbei allmählich in Lösung, und beim Erkalten derselben schied sich das salzsaure Salz der Base in glänzenden Krystallen ab. Durch vorsichtiges Neutralisieren mit Ammoniumkarbonatlösung wurde aus dem in Wasser ziemlich schwer löslichen salzsauren Salze die Base in Freiheit gesetzt. Sie fiel in hellroten Flocken aus, die schnell abfiltriert und mit Wasser ausgewaschen werden mussten. Das wässerige dunkelgefärbte Filtrat wurde nach einiger Zeit vollständig schwarz; wurde es jedoch schnell ausgeäthert, so hinterblieb beim Verdunsten des Aethers eine rötliche krystallinische Masse.

Das Mononitrooxyamidochloracetophenon wurde durch Umkrystallisieren aus Alkohol in purpurroten feinen Nädelchen erhalten.

Sie schmelzen bei 145° unter Zersetzung und sind leicht in Alkohol und Aether löslich.

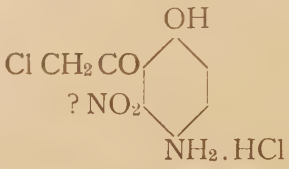
Die Verbindung bewirkt ebenso heftig Thränen der Augen, Niesen und Hustenzwang, wie Oxyamidochloracetophenon.

Die Stickstoffbestimmung lieferte folgendes Resultat:

0,1016 g angewandte Substanz ergaben bei 17° C und 758 mm Druck 11,0 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_8 N_7 N_2 O_4 Cl$	
$N = 12{,}14\%$	$12{,}53\%$.

Salzsaures Mononitrooxyamidochloracetophenon.



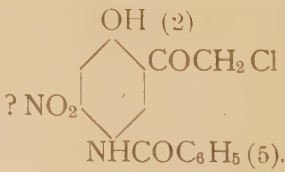
Das salzsaure Salz der Base erhielt ich durch Einleiten von ganz trockenem Salzsäuregas in eine Lösung von Mononitrooxyamidochloracetophenon in wasserfreiem Aether. Es schieden sich sofort weisse Flocken ab, welche abfiltriert und mehrere Male mit Aether ausgewaschen wurden, bis die letzten Spuren von Salzsäure entfernt waren. Der auf einem Thonteller im Vakuumexsikkator getrocknete Körper bildet feine atlasglänzende Krystalle, die sich ohne zu schmelzen bei 210° C. zersetzen. Die Verbindung ist unter Rotfärbung leicht zersetzlich und wirkt ebenso unangenehm wie die freie Base.

Chlorbestimmung.

0,1260 g Substanz lieferten 0,1340 g Chlorsilber = 0,033149 g Cl.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_8 H_8 N_2 O_4 Cl_2$	
Cl = 26.59%	26,30%.

Mononitro-2-Oxy-5-Benzoylamino-ω-Chloracetophenon.



Um eine nitrierende Wirkung der Salpetersäure zu erzielen, konnte nicht das Keton mit Salpetersäure erhitzt

werden, sondern die Nitrierung musste in der Kälte ausgeführt werden.

Hierzu wurden 2 g Oxybenzoylamidochloracetophenon in ungefähr 50 g Eisessig unter Erwärmen gelöst, und die bis zum Erstarren des Eisessig abgekühlte Lösung vorsichtig mit reiner konzentrierter Salpetersäure versetzt. Nachdem genügend Salpetersäure eingetragen war, entstand eine gelbe Flüssigkeit, die in Eiswasser gegossen feine gelbe Flocken hinterliess. Dieselben wurden auf einem Filter gesammelt, mit Wasser ausgewaschen und auf Thonplatten getrocknet. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol wurden sie in feinen gelben Nädelchen erhalten, die bei 190° C unter Zersetzung schmelzen.

Der Nitrokörper ist in Alkohol leicht, in Aether hingegen schwer löslich. In Natronlauge und Ammoniak löst er sich leicht mit rötlicher Farbe auf. Beim Neutralisieren der alkalischen Flüssigkeit fallen dunkelbraune Flocken aus; das entsprechende Nitro-Cumaranon.

Stickstoffbestimmung.

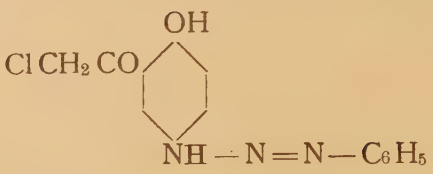
Bei 766 mm Barometerstand und 12° C lieferten 0,1336 g Substanz 9,8 ccm N.

Chlorbestimmung.

0,1094 g ergaben 0,0456 g Ag Cl.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{15} H_{11} N_2 O_5 Cl$.	
N = 8,37 %	8,78 %
Cl = 10,61 „	10,30 „

Diazoamidokörper des Oxyamidochloracetophenons.



Um das Diazoamidoprodukt herzustellen, wurden in der bekannten Weise aus 3,3 g frisch destilliertem Anilin in 33 ccm Wasser und 12 g 35 %iger Salzsäure durch Diazotieren mit 2,5 g Natriumnitrit in 17 ccm Wasser Diazobenzolchlorid hergestellt. Sodann wurden 3 g Oxyamidochloracetophenon in 1,8 g konzentrierter Salzsäure und 17 g Wasser gelöst und die ebenfalls gut abgekühlte Lösung des salzsauren Ketons unter Umrühren zu der des Diazobenzolchlorides gesetzt. Da nun das Oxyamidoketon als salzsaures Salz mit dem Diazobenzolchlorid nicht reagieren konnte, wurde das Gemisch mit 17 g Natriumacetat in möglichst wenig Wasser versetzt. Sofort fiel der Diazoamidokörper als gelber Niederschlag aus und nach halbstündigem Stehen wurde er an der Saugpumpe abfiltriert und mehrere Male mit Wasser ausgewaschen. Durch Umkrystallisieren aus Benzol wurde die zuvor auf Thonplatten getrocknete Diazoamidoverbindung in dunklen, goldglänzenden Krystallen erhalten.

Wie alle Diazoamidokörper ist er leicht zersetzlich und schon beim Berühren mit einem heissen Gegenstande zersetzt er sich unter Entwickelung stechend riechender Dämpfe. Die Verbindung ist ziemlich leicht löslich in Alkohol und siedendem Benzol, fast unlöslich in Äther und

vollkommen unlöslich in Wasser. Sie schmilzt unter Zersetzung bei 127° C.

Chlorbestimmung.

0,1400 g Substanz lieferten 0,06911 g Ag Cl = 0,0171 g Cl.

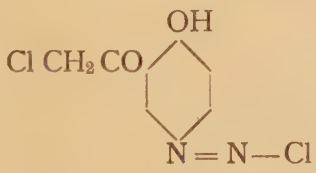
Stickstoffbestimmung.

Bei 764 mm Druck und 19° C ergaben 0,0672 g Substanz 8,4 ccm N.

Berechnet für:	Gefunden;
$C_{14} H_{12} N_3 O_2 Cl$.	
Cl = 12,26 %	12,21 %
N = 14,51 „	14,25 „

Diazokörper des Oxyamidochloracetophenons.

Wie das para-Amidophenol lässt sich auch das Oxyamidochloracetophenon diazotieren. Das Diazooxy chloracetophenonchlorid von der Zusammensetzung



zu gewinnen gelang mir nicht, da diese Verbindung sofort Salzsäure abspaltet. Es bildet sich ein Diazoderivat, welches die Gruppe R N = N- mit dem in para-Stellung befindlichen Sauerstoffatom in Bindung hat:

Darstellung: 2 g Oxyaminochloracetophenon wurden in 3,5 g 35 %iger Salzsäure und 25 ccm Wasser gelöst. Die Lösung unter 0° C abgekühlt und mit Natriumnitritlösung diazotiert bis Jodkalistärkepapier blau wurde. Gleich beim Zusatz der ersten Mengen von der Nitritlösung schied sich ein geringer gelber Niederschlag aus. Sobald aber genügend Nitrit vorhanden war, nahm der Niederschlag zu, schliesslich wurde die ganze Masse breiartig. Dieser gelbe Körper wurde abgesaugt, tüchtig mit Wasser ausgewaschen, bis keine Säure und Chlornatrium mehr nachzuweisen waren und auf Thonplatten abgepresst. Nachdem er vollkommen getrocknet war, wurde er durch Umkrystallisieren aus viel siedendem wasserfreien Benzol gereinigt. Die reine Verbindung schied sich beim Erkalten des Benzol's in gelben Nädelchen aus. Die Ausbeute an Rohprodukt war eine gute, beim Umkrystallisieren jedoch ging sehr viel verloren, und auch aus der gelb gefärbten Mutterlauge liess sich nichts mehr gewinnen. Der Diazokörper zersetzt sich unter Explosion bei 140° C, ohne vorher zu schmelzen. Und ebenso wie der Diazomidokörper explodiert er beim Berühren mit einem heissen Gegenstande. In Alkohol und Benzol ist er beim Erwärmen löslich, in Äther und kaltem Wasser unlöslich.

Wird der Diazokörper mit Wasser gekocht, so löst er sich zunächst mit gelber Farbe auf, dann aber fallen carmoisinrote Flocken aus, die abfiltriert und getrocknet, ein rotes Pulver bilden. Dieser amorphe rote Körper ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich, in konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit violetter Farbe auf. Es gelang mir nicht eine

analysenreine Substanz zu gewinnen, und den Körper zu charakterisieren.

Analysen.

Chlorbestimmung.

I. 0,106 g Substanz ergaben 0,0792 g Ag Cl = 0,01961 Cl.

II. 0,0838 g Substanz lieferten 0,0603 g Ag Cl

Stickstoffbestimmung.

Bei 24° C und 766 mm Druck lieferten 0,0760 g Substanz 10,0 ccm N.

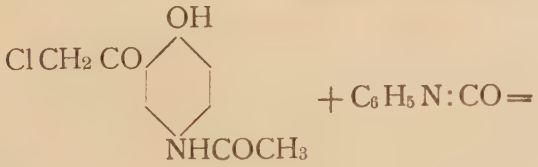
Kohlenwasserstoffbestimmung.

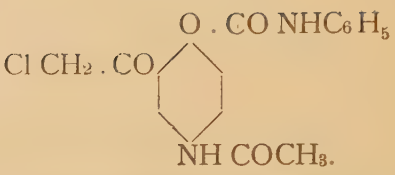
0,1167 g Substanz ergaben 0,2087 g CO_2 und 0,0310 g H_2O.

Berechnet:		Gefunden:	
für $C_8H_5N_2O_2Cl$.			
C = 48,85 %		48,77 %	
H = 2,54 „		2,94 „	
N = 14,23 „		14,65 „	
	I.	II.	
Cl = 18,07 %	18,28 %	17,78 %	

Urethan des Oxyacetylaminochloracetophenons.

Wie alle Phenole liefert auch das Oxyacetylamidochloracetophenon mit Phenylisocyanat ein Urethan, dessen Bildung sich folgendermaassen vollzieht:





5 g Oxyacetylaminochloracetophenon wurden im geschlossenen Rohr mit mehr als der berechneten Menge Phenylisocyanat circa 12 Stunden im Ölbade auf 100° s 110° C. erhitzt. Nachdem sämtliches Keton mit dem Phenylisocyanat in Reaktion getreten war, wurde die Masse mit Ligroin zur Entfernung des überschüssigen Phenylisocyanats ausgeschüttelt. Der Rückstand wurde in heissem Alkohol gelöst und mit Tierkohle zur Entfernung des Harzes gekocht. Aus der erkalteten alkoholischen Lösung schieden sich nach längerem Stehen derbe, weisse Krystalle ab, die durch nochmaliges Umkrystallisieren in analysenreinem Zustande erhalten wurden. Schmelzpunkt 139° C.

Die Verbindung ist in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform löslich. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt zersetzt sie sich, und es ist deutlich der stechende Geruch des Phenylisocyanats wahrnehmbar.

Halogenbestimmung.

0,1718 g angewandte Substanz ergaben 0,0685 g Ag Cl.

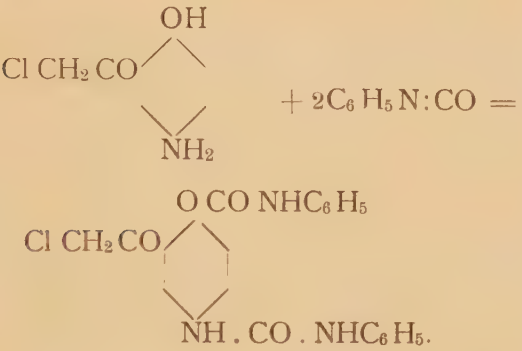
Stickstoffbestimmung.

0,0956 g angewandte Substanz lieferten 25° C. und 758 mm Druck = 7,0 ccm N.

Berechnet für $C_{17}H_{15}N_2O_4Cl$:	Gefunden:
Cl = 10,24%	9,85%
N = 8,08%	8,11%

Urethan des Oxyaminochloracetophenons.

Da das Oxyamidochloracetophenon sowohl eine Hydroxyl- als auch eine Amidogruppe enthält, wirken zwei Moleküle Phenylisocyanat nach folgender Gleichung auf dasselbe ein:



Oxyamidochloracetophenon wurde mit Phenylisocyanat im Überschuss versetzt, wobei von selbst Erwärmung eintrat, und das gelb aussehende Amidoketon weiss wurde. Das Gemisch wurde nun noch im geschlossenen Rohr 12 Stunden im Ölbade auf 100° bis 115° C. erhitzt. Das Reaktionsprodukt, von dem der obere Teil im Rohre flüssig, der untere fest war, wurde zur Entfernung des nicht verbrauchten Phenylisocyanats mit Ligroin mehrere Male ausgeschüttelt, der Rückstand durch Kochen mit viel absolutem Alkohol gelöst und dann noch mit Tierkohle behandelt. Aus der filtrierten Lösung schieden sich beim Erkalten schneeweisse Krystalle vom Schmelzpunkt 204° C ab.

In Alkohol ist die Verbindung ziemlich schwer löslich, in Benzol und Chloroform ebenfalls löslich, unlöslich in Aether und Ligroin.

Stickstoffbestimmung.

0,1772 g Substanz lieferten bei 24° C. und 748 mm Druck 16,4 ccm N.

Chlorbestimmung.

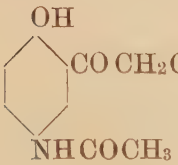
0,0680 g Substanz ergaben 0,0232 g Ag Cl = 0,005739 g Cl.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{22}H_{18}N_3O_4Cl$	
N = 9,91%	10,20%
Cl = 8,38%	8,44%.

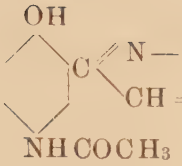
Einwirkung von Phenylhydrazin und Methylphenylhydrazin auf Oxyamido-ω-chloracetophenon und Oxyacetylamido-ω-chloracetophenon.

Wie in der Einleitung erwähnt, konnten aus Oxyamidochloracetophenon und seinen Derivaten nicht die entsprechenden Hydrazone dargestellt werden, da ausser dem Ketosauerstoffatom auch stets das Halogenatom mit in Reaktion trat. Es resultierten hierbei Verbindungen, die wahrscheinlich als Osazone zu bezeichnen sind und teils gut krystallisierte, gelbgefärbte Körper bildeten, teils aber auch zäh, und schwer zur Krystallisation zu bringen waren.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Oxyacetylamidochloracetophenon.



$+ 4\,C_6H_5NH\,NH_2 =$



Zur Darstellung dieses Osazons wurden zu 5 g Oxyacetylamidochloracetophenon 12 g Phenylhydrazin gegeben, sodass das Phenylhydrazin mit dem Keton einen Brei bildete. Nach einigen Minuten reagierte die Masse von selbst und musste, wenn die Reaktion zu heftig wurde, mit Eiswasser abgekühlt werden. Es traten bei der Einwirkung Dämpfe auf, und Wassertropfen kondensierten sich im oberen Teile des Gefässes. Zur Beendigung der Reaktion wurde dann noch im Oelbade auf ungefähr 120° C. solange erwärmt, bis sich keine Wassertropfen mehr abschieden. Nach dem Erkalten wurde das Produkt mehrere Male mit Essigsäure und Wasser tüchtig ausgewaschen, um das überschüssige Phenylhydrazin zu entfernen.

Der zurückbleibende, gelbe Körper wurde, nachdem er vollständig trocken war, aus wasserfreiem Benzol umkrystallisiert. Er schied sich in kleinen Nadeln vom Schmelzpunkt 223° C. aus. Der Körper ist leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwerer in Aether und Benzol. Gegen Natronlauge ist er, selbst beim Kochen indifferent. Durch verdünnte Salzsäure wird er beim längeren Erhitzen aufgelöst, und nach Neutralisation mit Ammoniumkarbonat findet bei längerem Stehen Abscheidung brauner Flocken statt.

Analysen.

Stickstoffbestimmung.

0,1184 g angewandte Substanz ergaben bei 10° C. und 748 mm Barometerstand und 17,8 ccm N.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

I. 0,1022 g angewandte Substanz lieferten 0,2539 g CO_2 und 0,0515 g H_2O.

II. 0,1108 g angewandte Substanz ergaben 0,2748 g CO_2 und 0,0570 g H_2O.

Molekulargewichtsbestimmung nach Beckmann in Benzol.

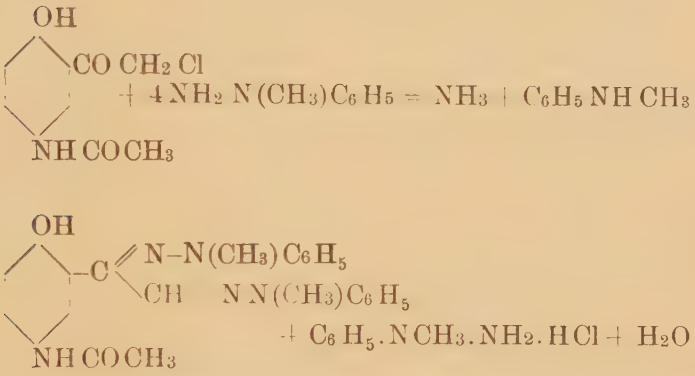
0,089 g Substanz verursachten in 13,87 g Benzol oder einer 0,64%igen Lösung eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,08° C.

Berechnet:	Gefunden:	
für $C_{22}H_{21}N_5O_2$		
N = 18,0 %	17,70%	
	I.	II.
C = 68,26 „	67,8%	67,6%
H = 5,43 „	5,59 „	5,71 „
Molekulargrösse 389	400.	

Bei Anwendung von weniger als 12 g Phenylhydrazin und Erhitzen auf höhere Temperatur glückte es mir ein einziges Mal einen Körper vom Schmelzpunkt 247° C. zu gewinnen. Dieser wies einen Stickstoffgehalt von 14,88% auf.

Der geringen Menge wegen konnte jedoch dieselbe nicht weiter untersucht werden.

Einwirkung von unsymmetrischem Methylphenylhydrazin auf Oxyacetylaminochloracetophenon.



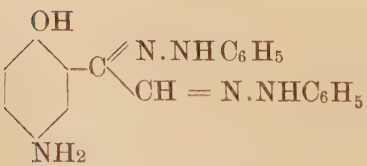
Auf 3 g Oxyacetylaminochloracetophenon liess ich 8 g Methylphenylhydrazin einwirken. Es trat jedoch nicht wie mit Phenylhydrazin die Reaktion von selbst ein, sondern erst nachdem die Masse auf 70° C. erwärmt war. Das Erwärmen wurde noch dreiviertel Stunde lang bei 100° C. fortgesetzt, wobei sich im oberen Teile des Gefässes Wassertropfen abschieden. Das Reaktionsprodukt bildete eine rötlichbraune, ölige Flüssigkeit, welche zur Entfernung des nicht verbrauchten Phenylhydrazins mit verdünnter Essigsäure versetzt wurde. Nach längerem Reiben und mehrmaligem Auswaschen mit Essigsäure und Wasser wurde das Öl allmählich immer fester, schliesslich resultierte eine rotbraune, zähe Masse. Diese wurde auf einen

Thonteller gebracht und im Vakuumexsikkator getrocknet. Da der Körper aus den gebräuchlichen Lösungsmitteln nicht umkrystallisiert werden konnte, bewährte sich nachstehende Methode am besten zu seiner Reinigung. Seine alkoholische Lösung wurde mit soviel Wasser versetzt, bis sich rotgelbe Flocken ausschieden, die abfiltriert und mit verdünntem Alkohol ausgewaschen wurden Nach dem Trocknen im Exsikkator zersetzte sich der Körper bei 90° C. Leicht löslich ist derselbe in Alkohol, Benzol und Chloroform, etwas schwerer löslich in Äther. Die Stickstoffbestimmung ergab folgende Zahlen:

0,0779 g Substanz lieferten bei 90° C. und 750 mm Druck 10,6 ccm N.

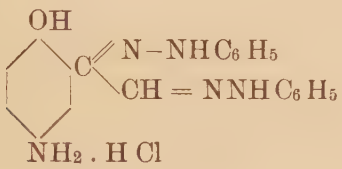
Berechnet	Gefunden
für $C_{24}H_{25}N_5O_2$	
N = 16,63 %	16,15 %

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Oxyamino-chloracetophenon.



Dieses Osazon wurde genau so dargestellt, wie dasjenige aus Oxyacetylamidochloracetophenon, auch verlief die Reaktion in derselben

Weise. Nach einviertelstündigem, vorsichtigen Erhitzen im Oelbade auf 120° C. wurde die Masse erst mit verdünnter Essigsäure und dann mit Wasser ausgewaschen. Der auf dem Filter zurückbleibende, dunkelgelb gefärbte, vom Phenylhydrazin befreite Körper wurde getrocknet und in wasserfreiem Benzol gelöst. Da jedoch die freie Base aus der Benzollösung nicht wieder auskrystallisierte und sie aus anderen Lösungsmitteln ebenfalls nicht krystallinisch zu gewinnen war, wurde durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas das salzsaure Salz derselben hergestellt:



Dasselbe schied es sich in roten Flocken ab, die auf einem Filter gesammelt und mit Benzol ausgewaschen wurden. Es ist sehr unbeständig, denn schon nach kurzer Zeit tritt Dunkelfärbung ein, und schmilzt unter Zersetzung bei 205° C.

Chlorbestimmung des salzsauren Salzes.

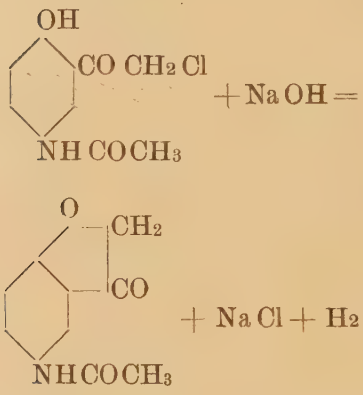
0,1700 g Substanz ergaben 0,0615 g geschmolzenes Ag Cl.

$Cl = 8{,}8\%$

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{20}H_{20}N_5OCl$	$8{,}94\%$.

Ketocumaron-Derivate.

4. Acetylamido-Cumaranon.



Darstellung: 5 g Oxyacetylaminochloracetophenon wurden fein zerrieben und in einem Becherglase mit kalter, verdünnter Natronlauge, besser mit Ammoniak, da die letzten Reste der Natronlauge durch Auswaschen schlecht entfernt werden konnten, versetzt. Unter intensiver Rotfärbung löste sich das Keton auf. Nach dem Filtrieren wurde die eventuell noch mit Wasser verdünnte schön dunkelrote Flüssigkeit mit Essigsäure neutralisiert, wobei eine Abscheidung roter Flocken stattfand. Dieselben wurden nach einiger Zeit auf einem Filter gesammelt und mit Wasser von 80° C. so lange ausgewaschen, bis das Filtrat keine Reaktion auf Halogen gab. Der auf dem Filter bleibende Brei wurde nun zur hauptsächlichen Entfernung des Wassers zuerst auf Thonplatten abgepresst und dann im Vakuumexsikkator getrocknet und zwar am besten über Phosphorpentoxyd, da er hartnäckig

Feuchtigkeit zurückhält. Der trockene Körper stellt eine amorphe, chlorfreie, rötliche Masse dar, von der es auf keine Weise gelang Krystalle zu erhalten. Entweder war der Körper überhaupt unlöslich, oder er krystallisierte aus seinen Lösungsmitteln nicht aus und hinterliess bei Verdunstung derselben einen lackartigen Ueberzug. Zur Reinigung des Ketocumarons mussten daher andere Methoden angewandt werden, von denen sich Folgende am besten bewährte: Die möglichst konzentrierte, alkoholische Lösung des Ketocumarons wurde mit soviel Aether versetzt, bis sich dasselbe wieder in rötlichen Flocken ausschied. Durch Abfiltrieren und tüchtiges Auswaschen mit Aether konnte das Kumaranon in analysenreinem Zustande gewonnen werden. Es ist hierbei jedoch noch darauf zu achten, dass das sich im Filter befindliche Ketocumaron solange mit absolutem Aether ausgewaschen werden muss, bis sämtlicher Alkohol entfernt ist. Ist nämlich der Alkohol nicht vollständig entfernt, so löst nach Verdunstung des Aethers derselbe das Ketocumaron wieder auf, und es entsteht ein braunrotes Harz. Eventuell musste das Auflösen in Alkohol und Wiederausfällen mit Aether mehrere Male geschehen. Da das Ketocumaron hartnäckig Feuchtigkeit zurückhält, wurde es im Vakuumexsikkator mehrere Tage über Phosphorpentoxyd getrocknet.

Das Cumaranon bildet eine rötliche, amorphe Masse, die sich sehr leicht in Alkohol löst und in den sonstigen gebräuchlichen Lösungsmitteln, ausser Eisessig unlöslich ist. In konzentrierter Schwefelsäure und Alkalien löst es sich mit intensiv roter Farbe auf.

Es zersetzt sich bei 200° C. und verkohlt bei 250—260° C. Auf dieser Verkohlung beruht jedenfalls auch seine schwere Verbrennbarkeit.

Analysen.

Kohlenwasserstoffbestimmungen.

I. 0,2295 g angewandte Substanz ergaben 0,5324 g CO_2 und 0,1117 g H_2O.

II. 0,1455 g angewandte Substanz lieferten 0,3387 g CO_2 und 0,0724 g H_2O.

III. 0,1183 g angewandte Substanz ergaben 0,2712 g CO_2 und 0,0532 g H_2O.

Stickstoffbestimmungen.

I. 0,1512 g Substanz ergaben 10,0 ccm N bei 23° C. und 755 mm Druck.

II. 0,1454 g Substanz lieferten 9,2 ccm N bei 14° C. und 761 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:		
für $C_{10}H_9NO_3$	I.	II.	III.
C = 62,82%	63,28%	63,48%	62,52%
H = 4,7%	5,40%	5,52%	4,99%
N = 7,32%	7,27%	7,99%	

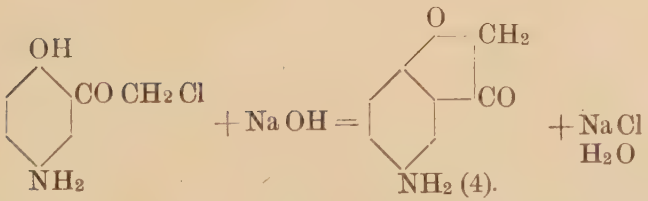
Das 4-Acetylaminocumaranon konnte auch nach folgendem Verfahren erhalten werden:

5 g Oxyacetylamidochloracetophenon wurden in absolutem Alkohol unter Erwärmen gelöst und hierzu eine heisse Lösung von 0,5 g metallischem Natrium in absolutem Alkohol gegeben. Beim Zusatz dieser berechneten Menge Natriumäthylat zur Ketonlösung trat sofort Reaktion ein. Die gelbliche Lösung färbte sich sogleich rot, und Chlornatrium fiel als weises Pulver aus. Das Reaktionsprodukt wurde noch einige

Minuten am Rückflusskühler im gelindem Sieden erhalten, und dann nach dem Erkalten das ausgeschiedene Chlornatrium von der alkoholischen Lösung getrennt. Die alkoholische Lösung des Cumaranons wurde nun wieder, wie oben mit so viel Aether versetzt, bis es sich in Flocken ausschied. Dieselben mussten ebenfalls mit Aether ausgewaschen werden. Es zeigte sich jedoch, dass diese Verbindung noch nicht vollständig rein war und noch Spuren von Chlornatrium enthielt. Um diese vollständig zu entfernen, wurde die Masse in Ammoniak gelöst und in der schon beschriebenen Weise mit Essigsäure wieder ausgefüllt und durch Auflösen in Alkohol und Wiederausfällen mit Aether in vollkommen reinem Zustande erhalten, wie durch die nochmalige Analyse bewiesen wurde:

Berechnet:	Gefunden:
C = 62,82%	62,74%
H = 4,7%	4,63%.

4. Amido-Cumaranon.



Darstellung: 5 g fein zerriebenes Oxyaminochloracetophenon wurden mit kalter Ammoniaklösung übergossen. Das Keton löste sich leicht mit intensiv

roter Farbe auf, und aus der Lösung fiel dann nach Neutralisation mit verdünnter Salzsäure das Ketocumaron in dunklen Flocken aus. Dieselben wurden abfiltriert und durch Auflösen in Alkohol und Ausfällen mit Äther gereinigt. Das Ketocumaron wurde ebenfalls wieder mehrere Tage im Vakuumexsikkator über Phosphorpentoxyd getrocknet. Es bildet eine bräunliche amorphe, chlorfreie Ma se, die sich an der Luft leicht dunkel färbt und sich bei 150° C. unter Schwarzfärbung und Verkohlung zersetzt. Leicht löslich in Alkohol, conzentrierter Schwefelsäure und Alkali und ebenfalls löslich in Eisessig und verdünnten Säuren.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

0,1252 g Substanz ergaben 0,2965 g CO_2 und 0,0600 g H_2O.

Stickstoffbestimmung.

0,0922 g Substanz lieferten bei 15° C und 757 mm Druck 7,8 ccm. N.

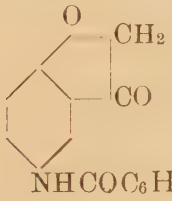
Berechnet: für $C_8H_7NO_2$	Gefunden:
C = 64,43 %	64,59 %
H = 4,69 %	5,32 %
N = 9,39 %	9,76 %

Es lag nun nahe, aus diesem 4-Amidocumaranon das schon von Friedländer[1] und Störmer[2] dargestellte Ketocumaranon herzustellen. Zu diesem Zwecke wurde das Amidoketocumaron in salzsaurer Lösung mit der berechneten Menge Natriumnitrit dia-

1) Ber. XXX, 1081.
2) Ber. XXXIII, 3175.

zotiert, die Diazoverbindung mit Alkohol erhitzt, und dann das Ketocumaron mit Wasserdämpfen übergetrieben. Es gelang jedoch nicht, auch wenn grössere Mengen 4-Amidoketocumaron angewandt wurden, weisses, krystallisiertes Ketocumaron zu erhalten. Es resultierte eine braune Masse, die bei 95—100° C. schmolz und sich in Alkalien mit roter Farbe auflöste.

4. Benzoylamido-Cumaranon.



Es wurden 5 g des oben beschriebenen Oxybenzoylaminochloracetophenons in feiner Verteilung in einem Becherglase mit Ammoniak versetzt, wobei zuerst eine gelbliche, dann aber wieder eine intensiv rote Lösung entstand. Nach einiger Zeit wurde dieselbe filtriert und mit Salzsäure neutralisiert. Das ausgefallene Cumaranon wurde von der Flüssigkeit durch Filtration getrennt, mit lauwarmem Wasser ausgewaschen, getrocknet, durch Auflösen in Alkohol und Ausfällen mit Äther gereinigt und über Phosphorpentoxyd getrocknet. Auch konnte das Benzoylamido-Ketocumaron nach der zweiten, beim Acetylamido-Ketocumaron beschriebenen Methode gewonnen werden, indem man die alkoholische Lösung des Oxybenzoylamidochloracetophenons mit der berechneten Menge Natriumäthylat versetzt. Der Verlauf ist hierbei genau

der oben beschriebene. Es bildet eine gelblich braune amorphe Masse, die sich bei 225—230° C. zersetzt. In Alkohol mit rosa, in Schwefelsäure mit braunroter und in Eisessig mit gelblicher Farbe löslich. In Alkali ist es nicht so leicht löslich wie die anderen Amidoketocumarane. In verdünnten Säuren ist es unlöslich.

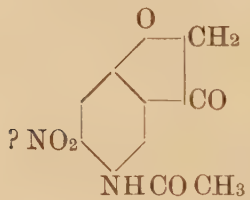
Analysen.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,2152 g angewandte Substanz ergaben 0,5624 g CO_2 und 0,0850 g H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{11}NO_3$	Gefunden:
C = 71,14 %	71,27 %
H = 4,30 %	4,37 %

4. Acetylamido-Nitro-Cumaranon.



Dieses Nitroamidocumaranon wurde nicht durch Nitrieren von Acetylamidoketocumaran hergestellt, sondern aus Nitrooxyacetylaminochloracetophenon in analoger Weise wie die anderen Ketocumarane mit Ammoniak. Auch hierbei löste sich das Keton mit intensiv dunkelroter Färbung auf, und durch Neutralisation schied sich das Nitrocumaranon in dunkelroten Flocken aus. Die Behandlung des Niederschlages

und Reinigung der getrockneten Masse geschah genau so wie bei den vorher beschriebenen Verbindungen.

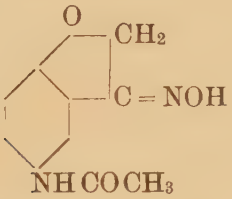
Das 4-Acetylamido-Nitro-Cumaranon ist eine rotbraune amorphe Masse, die sich in Alkohol, konzentrierter Schwefelsäure und Alkalien leicht auflöst. Es zersetzt sich bei 210° C. unter Verkohlung.

Stickstoffbestimmung.

0,1084 g Substanz lieferten bei 14° C. und 759 mm Barometerstand 10,3 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet	Gefunden:
für $C_{11} H_8 N_2 O_5$	
N = 11,86 %	11,18 %

Oxim des 4. Acetylamido-Ketocumarons.



Diese Verbindung konnte ebenfalls wieder leicht aus dem Oxim des Oxyacetylamidochloracetophenons gewonnen werden. 2 g desselben wurden in heissem, absoluten Alkohol gelöst und hierzu die berechnete Menge Natriumäthylat gegeben. Die Reaktion trat augenblicklich ein indem sich Chlornatrium abschied und die farblose Lösung des Oxims in rötlichgelb umschlug. Nachdem das Reaktionsprodukt noch eine Viertelstunde in gelindem Sieden erhalten war, wurde aus der erkalteten Lösung das Chlornatrium abfiltriert, und das Filtrat zur Abscheidung des Ketocumarons mit

Äther versetzt. Dasselbe schied sich in gelblichweissen Flocken aus, die aber noch nicht rein waren. Sie wurden nochmals in Ammoniak gelöst, mit Essigsäure wieder ausgefällt und durch Auflösen in Alkohol und Ausfällen mit Äther gereinigt.

Die Verbindung stellt ein gelbliches Pulver dar, welches in Alkohol, Eisessig, Alkalien und konzentrierter Schwefelsäure löslich ist. Es fängt an, bei 200° C. zu schmelzen und zersetzt sich bei 220—230° C. vollständig unter Entwickelung von Gasen.

Die Analysen ergaben stimmende Zahlen:

Kohlenwasserstoffbestimmung.

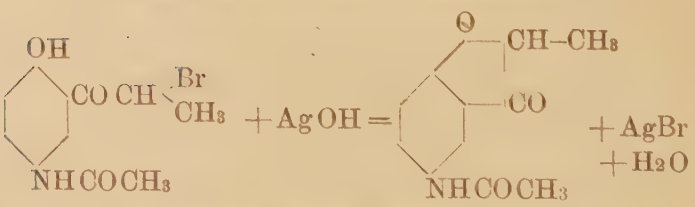
0,0887 g angewandte Substanz ergaben 0,1911 g CO_2 und 0,0428 g H_2O.

Stickstoffbestimmung.

0,1904 g angewandte Substanz lieferten bei 13° C. und 766 mm Druck 21,8 ccm feuchten N.

Berechnet	Gefunden:
für $C_{10}H_{10}N_2O_3$	
C = 58,25 %	58,75 %
H = 4,85 %	5,36 %
N = 13,59 %	13,53 %

1 Methyl-4-Acetylamino-Cumaranon.



Zur Darstellung dieses Ketocumarons ging ich vom Oxyacetylaminobrompropiophenon aus, welches nach

der Angabe von Schmidt durch Einwirkung von Brompropionylbromid auf Phenacetin in Schwefelkohlenstofflösung bei Gegenwart von Aluminiumchlorid gewonnen wurde und bei 142° C. schmolz. Die Ausbeute dieses Ketons war, wie auch Schmidt schreibt, eine sehr schlechte, denn aus 10 g Phenacetin und 20 g Brompropionylbromid resultierten nur 0.6 g Keton; und es konnten dementsprechend auch nur geringe Mengen des 1-Methyl-4-Acetylamidocumaranons dargestellt werden.

Oxyacetylaminobrompropiophenon wurde in Alkohol gelöst und hierzu feuchtes Silberoxyd gegeben. Das Gemisch wurde 15 Minuten am Rückflusskühler erhitzt, nach dem Erkalten das überschüssige Silberoxyd und das Bromsilber abfiltriert und das Filtrat auf dem Wasserbade eingedampft. Es hinterblieb neben wenig Silberoxyd eine harzartige Masse, diese wurde mit absolutem Alkohol aufgenommen und filtriert. Aus dem alkoholischen Filtrat wurde das Cumaranon in der beschriebenen Weise mit Äther ausgefällt und nach dem Abfiltrieren und Auswaschen mit Äther über Phosphorpentoxyd getrocknet.

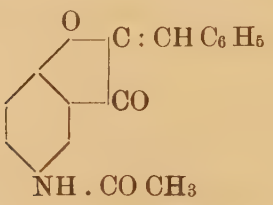
Das 1-Methyl-4-Acetylamidocumaranon unterscheidet sich von den übrigen Cumaranonen dadurch, dass es vollkommen farblos und nicht wie diese rötlich gefärbt ist. Es löst sich leicht in Alkohol und Eisessig auf, zersetzt sich bei 220° C.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0.0804 g Substanz ergaben 0,1882 g CO_2 und 0,0402 g H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{11}NO_3$	Gefunden
C = 64,39 %	63,84 %
H = 5,36 %	5,55 %

1 Benzal- 4 acetylamino-Cumaranon.



3 g Oxyacetylaminochloracetophenon wurden in absolutem Alkohol gelöst und hierzu etwas mehr als die theoretische Menge, 2 g Benzaldehyd gegegeben, alsdann zu der siedenden Lösung des Ketons und Aldehydes eine alkoholische Lösung von 0,6 g Natronhydrat gefügt. Beim Zugiessen des alkoholischen Natrons färbte sich die ursprünglich hellgelbe Flüssigkeit sofort rötlich, und Chlornatrium fiel als feiner Niederschlag aus. Die Masse wurde noch circa 2 Stunden im gelinden Sieden erhalten, und aus der sodann erkalteten Flüssigkeit krystallisierten schöne lange Krystalle aus. Dieselben wurden abgesaugt und mit lauwarmem Wasser ausgewaschen, und durch nochmaliges Umkrystallisieren gereinigt.

Dieses Kondensationsprodukt ist vollkommen chlorfrei und bildet schöne, lange, gelbliche Krystalle, die ohne Zersetzung bei 229° C. schmelzen. In Alkohol löst es sich ziemlich leicht, in Benzol und Äther jedoch schwer

auf. Seine Lösung in konzentrierter Schwefelsäure besitzt eine charakteristische intensive gelbe Farbe. Beim Kochen mit conzentrierter Natronlauge tritt Rotfärbung und deutlicher Geruch nach Benzaldehyd auf.

Stickstoffbestimmung.

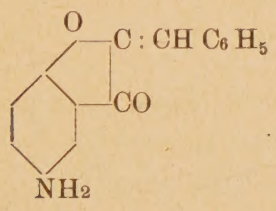
0,1024 g Substanz ergaben bei 15° C. und 768 mm Druck 4,4 ccm N.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,1568 g Substanz lieferten 0,4194 g CO_2 und 0,0698 g H_2O.

Berechnet für $C_{17}H_{13}NO_3$	Gefunden:
C = 73,11 %	72,94 %
H = 4,65 %	4,95 %
N = 5,01 %	5,08 %

1 Benzal- 4 Amino-Cumaranon.



erhielt ich auf folgende Weise:

Eine Lösung von 2 g Oxyaminochloracetophenon und 1,5 g frisch destillierten Benzaldehyd's in Alkohol wurde mit der berechneten Menge alkoholischen Natrons ungefähr eine Stunde am Rückflusskühler erhitzt. Das Reaktionsprodukt stellte eine dunkelrote Lösung dar, in der sich fein verteiltes Chlornatrium am Boden abgeschieden hatte.

Beim Erkalten schieden sich langsam schöne glänzende Blättchen ab und nach 24 Stunden wurden dieselben von der alkoholischen Flüssigkeit abfiltriert, zunächst mit verdünntem Alkohol und dann mit lauwarmem Wasser ausgewaschen. Zur vollkommenen Reinigung wurde dieses Rohprodukt nochmals in Alkohol unter Erwärmen gelöst, und aus dem Filtrat schieden sich diesmal sofort prächtige goldglänzende Blättchen ab. Dieselben sind frei von Halogen, schmelzen bei 170° C. und lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure mit quittengelber Farbe auf.

Stickstoffbestimmung.

0,1596 g Substanz ergaben bei 19° C. und 760 mm Barometerstand 9,0 ccm N.

Berechnet	Gefunden:
für $C_{15}H_{11}NO_2$	
N = 5,90 %	6,48 %

Diese Verbindung konnte leicht acetyliert werden, indem sie mit Essigsäureanhydrid 1/4 Stunde erhitzt wurde. Es entstand eine gelbe Lösung aus der nach Zusatz von Wasser, wobei zunächst erwärmt werden musste, gelbe Flocken ausfielen, die bei 229° C. schmolzen, also mit der vorigen Verbindung identisch waren.

Das salzsaure Salz der Base erhielt ich leicht, indem ich die Base in absolutem Alkohol löste und einen mässigen Strom trockenen gasförmigen Chlorwasserstoffes einleitete. Das salzsaure Salz schied sich

allmählich in weissen Krystallen ab, die ich auf einem Filter sammelte, mit Äther von der anhaftenden Salzsäure befreite und im Vakuumexsikkator trocknete. Das Salz stellt weisse Krystalle dar, die sich leicht gelbrot färben und bei 250° C. zersetzen.

Die vorliegende Arbeit wurde von mir im chemischen Laboratorium der Landes-Universität Rostock auf Veranlassuug des Herrn Privatdozenten Dr. Fr. Kunckell ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Professor Dr. A. Michaelis, sowie Herrn Privatdozenten Dr. Fr. Kunckell für die vielfache Anregung und Unterstützung meinen tiefsten Dank auszusprechen.